

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262146

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C09K 21/10
C08K 3/04
C08K 3/22
C08K 3/32
C08K 5/3492
C08K 5/45
C08L 39/00
C08L 79/02
C08L101/00
C09K 21/02
C09K 21/04

(21)Application number : 2000-079304

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 16.03.2000

(72)Inventor : SAKKA HIDEO
ISHIDA MASAKI

(54) FLAME RETARDANT AUXILIARY COMPRISING POLYALKYLAMINE DERIVATIVE, COMPOSITE FLAME RETARDANT USING THE SAME AND FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant auxiliary that can be more readily produced than the conventional in an industrial scale and can effectively develop the flame-retardant properties of the conventional flame retardant even in the case that the formulation of the flame retardant, particularly the halogen atom-free flame retardant is decreased, as well as the underwater insulation resistance, and further provide a composite flame retardant prepared by combining this auxiliary with a flame retardant and a flame-retardant resin composition prepared by compounding the composite flame retardant.

SOLUTION: The objective flame retardant auxiliary comprises the reaction product from a polyalkylamine bearing 3 or more primary and/or secondary amino groups and cyanuric chloride. The auxiliary is used to provide the objective composite flame retardant and a flame retardant resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-262146
(P2001-262146A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 K 21/10		C 0 9 K 21/10	4 H 0 2 8
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
3/22		3/22	
3/32		3/32	
5/3492		5/3492	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-79304 (P2000-79304)

(22) 出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 属 秀雄

山口県下松市東陽3-7-4

(72) 発明者 石田 政喜

山口県下松市東豊井896-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアルキルアミン誘導体からなる難燃助剤、これを用いた複合難燃剤及び難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも工業規模での製造が容易にでき、かつ低配合量であっても従来の難燃剤、特にハロゲン原子を含まない難燃剤の難燃性及び水中絶縁抵抗性を効果的に発現させることができる難燃助剤、及びこの難燃助剤と難燃剤とを組み合わせ得られる複合難燃剤、さらに、複合難燃剤を樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決の手段】 1級及び／又は2級のアミノ基を3個以上含有するポリアルキルアミンと塩化シアヌルの反応生成物からなることを特徴とする難燃助剤、これを用いた複合難燃剤及び難燃性樹脂組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】1 級及び／又は 2 級のアミノ基を 3 個以上含有するポリアルキルアミンと塩化シアマルの反応生成物からなることを特徴とする難燃助剤。

【請求項 2】難燃剤と、請求項 1 に記載の難燃助剤とからなることを特徴とする複合難燃剤。

【請求項 3】難燃剤と難燃助剤との配合比が、重量比で 1/20～20/1 であることを特徴とする請求項 2 に記載の複合難燃剤。

【請求項 4】難燃剤が、リン系難燃剤、金属酸化物又は膨張性黒鉛であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の複合難燃剤。

【請求項 5】難燃剤が、リン系難燃剤、金属酸化物及び膨張性黒鉛からなる群より選ばれる 2 種又は 3 種であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の複合難燃剤。

【請求項 6】樹脂に、請求項 2～5 に記載の複合難燃剤を樹脂 100 重量部に対して 5～200 重量部配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1 級及び／又は 2 級のアミノ基を 3 個以上含有するポリアルキルアミンと塩化シアマルの反応生成物からなる難燃助剤、複合難燃剤、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物に関するものである。本発明の複合難燃剤を配合してなる難燃性樹脂組成物は、各種電気機器、自動車部品、建材及び電線、ケーブル等の材料として広範に使用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、樹脂の難燃化に対してハロゲン系の難燃剤が難燃性、樹脂物性、価格の面で優れているために広く用いられてきたが、発煙性、加工及び燃焼時における毒性ガス発生の問題により、近年ハロゲン系化合物を使用しない難燃処方の開発が盛んに行われている。

【0003】樹脂の難燃化を目的としたハロゲン原子を含まない難燃剤としては、リン酸エステル系化合物（例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート（いずれも例えば特公昭 53-418 号公報））、ポリリン酸アンモニウム（例えば特開平 7-330968 号公報）、赤リン、リン酸アミン（例えばエチレンジアミンリン酸塩（例えば特開平 5-156116 号公報））等のリン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ホウ酸亜鉛等の無機系難燃剤等が知られている。

【0004】しかしながら、リン酸エステル系化合物は、揮発性が高く耐熱性が十分でないものが多く、難燃性能及び配合樹脂の機械物性の問題でさらなる改善が求められていた。また、ポリリン酸アンモニウムに代表されるリン化合物を配合した樹脂組成物は耐水性が劣ると

いう問題があり、また赤リンを配合した樹脂組成物は、樹脂組成物が着色し、さらには加工時にフォスフィンガスが発生する等の問題があり、更に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムに代表される無機系難燃剤も難燃性の面で必ずしも満足されていないのが現状である。

【0005】こうした状況の中、上記問題を解決するために特許第 2567327 号では、塩化シアマルとジアミン類を反応させて得られる、残存塩素量を極力減らした反応生成物を難燃助剤として用い、特定のリン系難燃剤と組み合わせることによって、低配合量で優れた難燃性を発現できることが開示されている。しかしながら、塩化シアマルとジアミン類とを反応させる場合、製造中に反応器ヘスケーリングが起りやすくなること、また、この反応生成物とリン系難燃剤とを用いた難燃剤を樹脂へ配合させて得られる難燃性樹脂組成物は、難燃性及び水中絶縁抵抗性の面で未だ満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来よりも工業規模での製造が容易にでき、かつ低配合量であっても従来の難燃剤、特にハロゲン原子を含まない難燃剤の難燃性及び水中絶縁抵抗性を効果的に発現させることができる難燃助剤、及びこの難燃助剤と難燃剤とを組み合わせ得られる複合難燃剤を提供することにある。さらに、複合難燃剤を樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物を提供することも本発明の目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、1 級及び／又は 2 級のアミノ基を 3 個以上含有するポリアルキルアミンと塩化シアマルとを反応させると、製造中において殆ど反応器へのスケーリングを発生させることなく容易に製造できると共に、従来から知られるリン系難燃剤、金属酸化物、膨張性黒鉛等の難燃剤と組み合わせ用いて複合化することで、これらの難燃剤の機能を著しく高めることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち本発明は、1 級及び／又は 2 級のアミノ基を 3 個以上含有するポリアルキルアミンと塩化シアマルの反応生成物からなる難燃助剤、複合難燃剤、及びこの複合難燃剤を樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明でいうポリアルキルアミンと塩化シアマルとの反応生成物とは、塩化シアマルの 3 個の活性塩素原子をポリアルキルアミン中のアミノ基で順次置換反応させて得られた化合物であり、この化合物は水及び有機溶剤に実質的に不溶なものである。尚、本明細書でいうポリアルキルアミンとは、1 級及び／又は 2 級のアミノ基を 3 個以上有する化合物である。例えば、ジエチ

レントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジブロバントリアミンなどの脂肪族アミン類、これらポリアルキルアミンを製造する際に生成する高沸点アミン類や、ポリエチレンジイミン、ポリビニルイミダゾリン、ポリアルルアミンなどの窒素原子を有する重合体などの化合物が挙げられる。これらの化合物中のアミノ基は、塩化シアマルの活性塩素原子と反応しうる1級及び／又は2級のアミノ基が3個以上あればよく、化合物中のアミノ基の一部が3級アミノ基となっていなくてもよい。

【0011】塩化シアマルとポリアルキルアミンとの反応において、塩化シアマル中の活性塩素原子はアミノ基で1個置換される毎に残存する活性塩素原子の活性が著しく低下するため、反応毎に反応温度を高くすることが好ましく、このため、塩化シアマルの各活性塩素原子とポリアルキルアミンの反応は三段階に分けて行うことが好ましい。

【0012】まず、第一段目の反応は、反応溶媒に分散された塩化シアマルの活性塩素原子とポリアルキルアミンとの反応を、脱塩酸剤の存在下、10℃以下の反応温度、好ましくは5℃以下の反応温度で行われる。

【0013】用いられる反応溶媒としては特に限定されるものではないが、通常塩化シアマルに対して不活性な溶媒が使用され、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒や、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒を挙げることができる。

【0014】第一段目の反応において、塩化シアマルとポリアルキルアミンの使用比率は、塩化シアマルの活性塩素原子に対するポリアルキルアミン中のアミノ基のモル比率が0.1～2.0の範囲のモル比であることが好ましく、さらに0.2～1.0の範囲のモル比が好ましい。また、塩化シアマルの反応溶媒中の濃度としては特に限定されるものではないが、通常1～50重量%である。

【0015】本発明で使用される脱塩酸剤は、特に限定されるものではなく、主に反応により生じる塩酸と反応させるものであり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機金属塩基、若しくはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリブチルアミン等の3級アミン類が使用される。この脱塩酸剤の使用量は、通常反応で副生する塩酸に対して1.0～3.0の範囲のモル比である。このポリアルキルアミン及び脱塩酸剤の添加方法は特に限定されるものではないが、通常塩化シアマルを反応溶媒に分散させた溶液に、まずポリアルキルアミンを反応溶媒で溶解させた溶液を滴下し、次いで脱塩酸剤を水等で溶解させた溶液を滴下する方法、または両者を同時に滴下する方法、あるいは両者を水で溶解させた混合溶液を滴下する方法が行われる。さ

らに、反応を完結するために滴下後所定の温度で1～10時間の範囲で熟成を行うことが望ましい。

【0016】第二段目の反応は、第一段目の反応で得られた生成物中の活性塩素原子とポリアルキルアミンの反応を、第一段目と同じく脱塩酸剤の存在下で、40～80℃の反応温度にて行われる。尚、反応は第一段目の反応で得られたスラリー反応液をそのまま継続して使用しても差し支えなく、また第一段目の反応で得られたスラリー反応液中の生成物を、濾過、乾燥して使用しても問題ない。

【0017】第二段目の反応においては、第一段目の反応で得られた生成物とポリアルキルアミンの使用比率は、生成物の活性塩素原子に対するポリアルキルアミンのアミノ基のモル比率が、0.1～2.0の範囲のモル比であることが好ましく、さらに0.2～1.0の範囲のモル比が好ましい。

【0018】反応で使用される脱塩酸剤は、第一段目の反応で使用したものと同様なものが使用でき、その使用量も第一段目の反応と同じく、反応で副生する塩酸に対して1.0～3.0の範囲のモル比とすることが好ましい。この二段目の反応においても、ポリアルキルアミン及び脱塩酸剤の添加方法は特に限定されるものではないが、通常第一段目の反応と同様な添加方法で行われる。さらに、反応を完結するために滴下後所定の温度で1～20時間の範囲で熟成を行うことが望ましい。

【0019】第三段目の反応は、第二段目の反応で得られた生成物中の残った活性塩素原子とポリアルキルアミンの反応を、第一段目と同じく脱塩酸剤の存在下で、100℃以上の反応温度にて行われる。

【0020】反応で使用される溶媒としては、第二段目の反応終了後、スラリー反応液から生成物を濾過等により分離して使用した場合、沸点が100℃以上を有するトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒やN、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒が使用される。また、第一段目からトルエン、キシレン等の高沸点溶媒を使用した場合、第二段目の反応終了後共沸留去等の操作により、スラリー反応液中から水を分離して反応を行っても差し支えない。

【0021】第三段目の反応において、第二段目の反応で得られた生成物とポリアルキルアミンの使用比率は、生成物の活性塩素原子に対するポリアルキルアミンのアミノ基のモル比率が、0.1～2.0の範囲のモル比であることが好ましく、さらに0.2～1.0の範囲のモル比が好ましい。

【0022】反応で使用される脱塩酸剤は、第一段目あるいは第二段目の反応で使用したものと同様なものが使用でき、その使用量も第一段目の反応と同じく反応で副生する塩酸に対して1.0～3.0の範囲のモル比とすることが好ましい。

【0023】この第三段目の反応において、ポリアルキル

10

20

30

40

50

アミン及び脱塩酸剤の添加方法は特に限定されるものではないが、通常一括添加にて行われ、添加後、反応を完結するために所定の温度で5～50時間、好ましくは10～25時間の範囲で熟成が行われることが望ましい。

【0024】第三段目の反応により得られる生成物は、その後、濾過、洗浄、乾燥され、本発明の難燃助剤となる生成物が得られることとなる。この生成物は、通常白色または微黄色粉体として得られる。

【0025】次に、本発明における複合難燃剤について説明する。

【0026】本発明の複合難燃剤は、前述のポリアルキルアミンと塩化シアヌルとの反応により得られる生成物と難燃剤とからなるものである。詳細な理由は定かでないが、このポリアルキルアミンと塩化シアヌルとの反応生成物は、それ自体の難燃性は低い、1種以上の難燃剤と配合した複合難燃剤として用いられることで、その難燃性を相乗的に向上させるという非常に優れた効果があり、難燃助剤として有用な性能を示す。

【0027】本発明の複合難燃剤に用いられる難燃剤としては、通常難燃剤としての効果を有するものであれば特に限定されるものではないが、リン系難燃剤、金属酸化物、膨張黒鉛が好ましく用いられる。また、これらの難燃剤は1種単独のみならず、2種以上を用いてもよい。

【0028】さらに、これらの難燃剤を具体的に例示すれば、リン系化合物としては、ポリリン酸アンモニウム、アミド変性ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、エチレンジアミンリン酸塩、エチレンジアミンリン酸亜鉛塩、1、4-ブタンジアミンリン酸塩などのリン酸アミン塩や、赤燐、リン酸エステル等が好適な例として挙げられる。

【0029】また、金属化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ケイ素、ゼオライト、ホウ酸亜鉛、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が好適な例として挙げられる。

【0030】さらに、膨張黒鉛としては従来公知の物質が使用でき、例えば、天然の鱗片状グラファイト、熱分解グラファイト、キャッシュグラファイト等の粉末を濃硫酸、硝酸等の無機酸と濃硝酸、過塩素酸、過塩素酸塩や、過マンガン酸塩等の強酸化剤で処理してグラファイト層間化合物を生成させた炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物が挙げられる。

【0031】これらの難燃剤と本発明の難燃助剤との配合比は、配合される樹脂への配合部数によっても変わるが、重量比で1/20～20/1の範囲であれば非常に優れた難燃効果を示し、1/10～10/1の範囲であ

ればさらにその効果を向上できる。

【0032】続いて、本発明の難燃性樹脂組成物について説明する。

【0033】本発明の難燃性樹脂組成物は、本発明の複合難燃剤を樹脂に配合させたものである。

【0034】本発明の複合難燃剤が配合可能な樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂や、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンービニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合体、ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂が挙げられ、さらに熱可塑性樹脂を2種以上混合したポリカーボネートーABS、ポリフェニレンエーテルーポリスチレン等に代表されるポリマーアロイ等も例示できる。これらのうち、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンービニルアセテート共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン系熱可塑性樹脂が好適な樹脂として例示される。

【0035】本発明の複合難燃剤の樹脂への配合量は、配合する樹脂の種類や目的とする難燃性能により異なり、特に限定されるものではないが、通常、樹脂100重量部に対し5～200重量部、さらに10～150重量部配合することが好ましい。配合量が5重量部より少ない場合、難燃効果が不十分となることがあり、また、200重量部を超える場合、難燃性樹脂組成物の機械物性が低下してしまうことがある。尚、さらに必要に応じて、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤等を添加してもよく、その添加量としては、本発明の難燃性樹脂組成物100重量部に対して通常0.05～5重量部添加されることが好ましい。これらの他、必要に応じて帯電防止剤やタルク、グラスファイバー等の無機充填剤を添加してもよい。

【0036】本発明の複合難燃剤の樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する場合には、例えば、あらかじめ本発明の複合難燃剤を樹脂原料に分散させた後硬化させればよく、熱可塑性樹脂に配合する場合には、例えば、コニカルブレンダーやタンブラーミキサーを用いて複合難燃剤を混合し、二軸押出機等を用いてペレット化してもよい。これらの方法で得られた難燃性樹脂組成物の加工方法は、特に限定されるものではなく、例えば押出成型、射出成型等を行い、目的とする成型品を得ることができる。

【0037】

10

20

30

40

50

【発明の効果】本発明によれば以下の効果を奏する。

【0038】(1) 本発明のポリアルキルアミンと塩化シアヌルの反応生成物からなる難燃助剤は、従来の難燃剤の有する難燃性、水中絶縁抵抗性といった性能を一層効果的に発現させることができる。

【0039】(2) 本発明の複合難燃剤を樹脂に配合することで、高難燃性能、高耐水性を発現できる。

【0040】(3) 本発明の複合難燃剤を樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物は、各種電気機器、自動車部品、建材及び電線、ケーブル等の材料として広範に利用でき、産業上極めて有用である。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0042】製造例1

攪拌翼及び温度計を有する容量1リットルのガラス反応器に、水225gと75重量%リン酸を仕込み、攪拌混合しながら、さらに硫酸亜鉛7水和物323gを加えて溶解させた。この溶液に、エチレンジアミン41.0gを水225gに溶解させた溶液を添加し、次いで48重量%水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調整し、30℃の温度を維持しながら22時間攪拌した。反応後、生成物を濾過、水洗し、120℃で常圧乾燥して白色のエチレンジアミンリン酸亜鉛214.0gを得た。以下、この得られたエチレンジアミンリン酸亜鉛をEDA-ZPと略す。

【0043】実施例1

(一段目の反応) 攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に塩化シアヌル92.2gとキシレン500gを仕込み、0～5℃の温度を維持しながら攪拌し、ジエチレントリアミン17.2g及び水酸化ナトリウム20.0gを水100gに溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに0～5℃の温度で1時間攪拌した後、室温になるまで放置した。

【0044】(二段目の反応) 続いて、この反応液に、室温下、ジエチレントリアミン17.2g及び水酸化ナトリウム20.0gを水100gに溶解させた溶液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、80℃まで昇温して17時間攪拌した。反応終了後、冷却し、反応生成物を濾過した。

【0045】(三段目の反応) 次に、攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に先程の反応生成物を仕込み、さらにキシレン500gを仕込んで攪拌しながら還流状態となるまで加熱し、反応生成物中に含有する付着水を共沸留去した。留去後、この溶液にジエチレントリアミン17.2g及び水酸化ナトリウム20.0gを仕込み、140℃の温度で24時間攪拌しながら反応した。反応後、冷却し、生成物を濾過、

水洗し、140℃で減圧乾燥して白色の粉末89.0gを得た。

【0046】得られた生成物は、有機溶媒及び水に不溶であり、融点が>300℃であり、元素分析を行った結果、塩素が5.1%残存していた。尚、各反応工程における反応生成物の反応器へのスケーリングは殆ど発生しなかった。

【0047】この得られた生成物とポリリン酸アンモニウム(ヘキスト(株)社製、商品名:Exolit462)をそれぞれ1:2の重量比で混合し、複合難燃剤1を調製した。

【0048】実施例2

(一段目の反応) 攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に塩化シアヌル92.2gとキシレン500gを仕込み、0～5℃の温度を維持しながら攪拌し、テトラエチレンペンタミン18.9g及び水酸化ナトリウム20.0gを水120gに溶解させた溶液を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、更に同温度で1時間攪拌し、室温になるまで放置した。

【0049】(二段目の反応) 続いて、この反応液に、室温下、テトラエチレンペンタミン18.9g及び水酸化ナトリウム20.0gを水120gに溶解させた溶液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、80℃まで昇温して18時間攪拌した。反応終了後、冷却し、反応生成物を濾過した。

【0050】(三段目の反応) 次に、攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に先程の反応生成物を仕込み、さらにキシレン500gを仕込んで攪拌しながら還流状態となるまで加熱し、反応生成物中に含有する付着水を共沸留去した。留去後、この溶液にテトラエチレンペンタミン18.9g及び水酸化ナトリウム20.0gを仕込み、142℃の温度で24時間攪拌しながら反応した。反応後、冷却し、生成物を濾過、水洗し、140℃で減圧乾燥して微黄色の粉末73.0gを得た。

【0051】この得られた生成物は、有機溶媒及び水に不溶であり、融点が>300℃であり、元素分析を行った結果、塩素が2.0%残存していた。尚、各反応工程における反応生成物の反応器へのスケーリングは殆ど発生しなかった。

【0052】この得られた生成物と、ポリリン酸アンモニウム(ヘキスト(株)社製、商品名:Exolit462)、製造例1で調製したEDA-ZPをそれぞれ1:1:1の重量比で混合し、複合難燃剤2を調製した。

【0053】実施例3

(一段目の反応) 攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に塩化シアヌル92.2gとキシレン500gを仕込み、0～5℃の温度を維持しながら攪拌し、キシレン49.5gに溶解させたペンタ

エチレンヘキサミン16.5gの溶液と水80gに溶解させた水酸化ナトリウム20.0gの溶液を同時に2.2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で1時間攪拌し、室温になるまで放置した。

【0054】(二段目の反応)続いて、この反応液に、室温下、キシレン49.5gに溶解させたペンタエチレンヘキサミン16.5gの溶液を0.3時間かけて滴下し、続いて水80gに溶解させた水酸化ナトリウム20.0gの溶液を0.4時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃まで昇温して20時間攪拌した。反応終了後、冷却し、反応生成物を濾過した。

【0055】(三段目の反応)次に、攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1Lのガラス反応器に先程の反応生成物を仕込み、更にキシレン500gを仕込んで攪拌しながら還流状態となるまで加熱し、反応生成物中に含有する付着水を共沸留去した。留去後、この溶液にペンタエチレンヘキサミン16.5g及び水酸化ナトリウム20.0gを仕込み、135℃の温度で48時間攪拌しながら反応した。反応後、冷却し、生成物を濾過、水洗し、140℃で減圧乾燥して微黄色の粉末42.7gを得た。

【0056】この得られた生成物は、有機溶媒及び水に不溶であり、融点が>300℃であり、元素分析を行った結果、塩素が1.8%残存していた。尚、各反応工程における反応生成物の反応器へのスケーリングは殆ど発生しなかった。

【0057】この得られた生成物とポリリン酸アンモニウム(ヘキスト(株)社製、商品名:Exolit462)をそれぞれ1:2の重量比で混合し、複合難燃剤3を調製した。

【0058】実施例4~6

エチレン-酢酸ビニル共重合体(東ソー社(株)製、商品名:ウルトラセンUE635、以下「EVA」という)100重量部に対し実施例1~3で得られた複合難燃剤1~3を、表1に示すような重量部で配合して130℃の温度でロール混練し、150℃でプレス成形し、難燃性樹脂組成物を調製した。次いで調製した難燃性樹脂組成物の難燃性及び耐水性の評価を以下の方法により行った。

【0059】すなわち、難燃性の評価は、JIS K7201に規格化されている酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法、米国Underwriters Laboratories社の規格であるUL94V(試験片の厚さ1/8インチ)に従って行った。また、耐水性の評価は上記の方法で作成した試験片(100×100×0.2mm)を20℃の水に6時間浸漬した後、その試験片の体積抵抗率をULTRA-HIGH RESISTANCE METER(アドバンテスト社(株)製R8340)で測定することにより行った。表1には、用いた複合難燃剤の種類、難燃性樹脂組成物中のEVA、

ポリリン酸アンモニウム、EDA-ZP及び難燃剤の配合量、難燃性樹脂組成物の燃焼性及び耐水性の評価結果を示した。

【0060】

【表1】

	配合(重量部)			難燃性評価		体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	種類	EVA	ポリリン酸アンモニウム	EDA-ZP	難燃剤	
実施例4	複合難燃剤1	100	20		10	6.4×10^{11}
実施例5	複合難燃剤2	100	10	10	10	7.3×10^{11}
実施例6	複合難燃剤3	100	20		10	8.1×10^{11}
比較例4	複合難燃剤4	100	20		10	1.6×10^8
比較例5	複合難燃剤5	100	10	10	10	2.5×10^8

【0061】実施例7~9

低密度ポリエチレン(東ソー社製(株)製、商品名:ベトロセン202、以下「LDPE」という)100重量部に対し実施例1~3で得られた複合難燃剤1~3を表2に示すような重量部で配合して130℃の温度でロ

ール混練し、150℃でプレス成形し、難燃性樹脂組成物を調製した。次いで、調製した難燃性樹脂組成物の難燃性及び耐水性の評価を実施例4～6と同様の方法により行った。表2には、用いた複合難燃剤の種類、難燃性樹脂組成物中のLDPE、ポリリン酸アンモニウム、EDA-ZP及び難燃助剤の配合量、難燃性樹脂組成物の燃焼性及び耐水性の評価結果を示した。

【0062】

【表2】

	配合(重量部)				難燃性評価		体積抵抗率 (Ωcm)
	種類	LDPE	ポリリン酸アンモニウム	EDA-ZP	難燃助剤	酸素指数(%)	
実施例7	複合難燃剤1	100	20		10	32.0	4.8×10^{11}
実施例8	複合難燃剤2	100	10	10	10	31.6	6.2×10^{11}
実施例9	複合難燃剤3	100	20		10	31.1	7.8×10^{11}
比較例6	複合難燃剤4	100	20		10	28.5	1.4×10^8
比較例7	複合難燃剤5	100	10	10	10	29.8	2.1×10^8

【0063】比較例1

(一段目の反応) 攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に塩化シアヌル92.2gとアセトン294gを仕込み、0～5℃の温度を維持しながら攪拌し、アセトン49.0gに溶解させたエチレンジアミン14.7gの溶液と水58.8gに溶解させた水酸化ナトリウム19.7gの溶液を同時に2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で3時間攪拌し、室温になるまで放置した。

【0064】(二段目の反応) 続いて、この反応液に、
10 室温下、アセトン49.0gに溶解させたエチレンジアミン14.7gの溶液を0.5時間かけて滴下し、続いて水58.8gに溶解させた水酸化ナトリウム19.7gの溶液を0.3時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃まで昇温して17時間攪拌した。反応終了後、冷却し、反応生成物を濾過し減圧乾燥を行った。

【0065】(三段目の反応) 次に、攪拌翼、温度計及び冷却管を有する容量1リットルのガラス反応器に先程の反応生成物を仕込み、次いでエチレンジアミン15.3g及び水酸化ナトリウム20.4gを仕込み、138
20 ℃の温度で17時間攪拌しながら反応した。反応後、冷却し、生成物を濾過、水洗し、140℃で減圧乾燥して微黄色の粉末74.2gを得た。

【0066】この得られた生成物は、有機溶媒及び水に不溶であり、融点が>300℃であり、元素分析を行った結果、塩素が8.6%残存していた。尚、各反応工程において反応生成物の反応器へのスケーリングが生じた。

【0067】実施例1～3と比較例1とを比較すると、エチレンジアミンを塩化シアヌルと反応させた場合には
30 スケーリングが生じるのに対し、実施例1～3で用いたアミンではスケーリングが生じていないことが分かる。

【0068】比較例2

比較例1で得られた生成物とポリリン酸アンモニウム(ヘキスト(株)社製、商品名:Exolit462)をそれぞれ1:2の重量比で混合し、複合難燃剤4を調製した。

【0069】比較例3

比較例1で得られた生成物、ポリリン酸アンモニウム(ヘキスト(株)社製、商品名:Exolit462)
40 及び製造例1で調製したEDA-ZPをそれぞれ1:1:1の重量比で混合し、複合難燃剤5を調製した。

【0070】比較例4～5

EVA100重量部に対し比較例2で得られた複合難燃剤4又は比較例3で得られた複合難燃剤5を、表1に示すような重量部で配合して130℃の温度でロール混練し、150℃でプレス成形し、難燃性樹脂組成物を調製した。次いで、調製した難燃性樹脂組成物の難燃性及び耐水性の評価を実施例4～6と同様の方法により行った。表1には、用いた複合難燃剤の種類、難燃性樹脂組成物中のEVA、ポリリン酸アンモニウム、及び難燃助
50

剤の配合量、難燃性樹脂組成物の燃焼性及び耐水性の評価結果を示した。

【0071】比較例6～7

LDPE100重量部に対し比較例2で得られた複合難燃剤4又は比較例3で得られた複合難燃剤5を、表2に示すような重量部で配合して130℃の温度でロール混練し、150℃でプレス成形し、難燃性樹脂組成物を調*

*製した。次いで、調製した難燃性樹脂組成物の難燃性及び耐水性の評価を実施例4～6と同様の方法により行った。表2には、用いた複合難燃剤の種類、難燃性樹脂組成物中のLDPE、ポリリン酸アンモニウム、EDA-ZP及び難燃助剤の配合量、難燃性樹脂組成物の燃焼性及び耐水性の評価結果を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード ⁷ (参考)
C 0 8 K	5/45	C 0 8 K	5/45
C 0 8 L	39/00	C 0 8 L	39/00
	79/02		79/02
	101/00		101/00
C 0 9 K	21/02	C 0 9 K	21/02
	21/04		21/04

F ターム (参考) 4H028 AA03 AA07 AA08 AA30 AA42

AB03 BA06

4J002 AA001 BB031 BB061 BJ002

CM012 DA027 DA057 DE077

DE087 DE097 DE107 DE117

DE127 DE147 DE187 DH057

DJ007 DJ017 DK007 EU186

EU187 EW047 EW157 FB077

FD010 FD040 FD050 FD070

FD100 FD132 FD136 FD137

GL00 GN00 GQ00